Ueber neue Reaktionen des Chloralurethans.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Carl Seib

aus Offenbach a. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 19. Januar 1910.

81

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Druck von Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Meinen lieben Eltern.

I.

Theoretischer Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0103

Bei einer Untersuchung über die Existenz von Stereoisomeren des von Moscheles[1] beschriebenen Anhydrochloralurethans

$$Cl_3CCH : NCO_2C_2H_5$$

beobachtete Hantzsch[2] ein eigenartiges Umwandlungsprodukt dieser Substanz. Er erhielt es bei der Einwirkung von Natriumaethylat auf eine alkoholische Lösung des Anhydrochloralurethans und legte ihm auf Grund der Analyse, die zur Bruttoformel $C_5H_5Cl_2O_2N$ führte, folgende Konstitutionsformel bei:

$$Cl_2C : C : NCO_2C_2H_5.$$

Hantzsch nahm also an, dass diese von ihm Dichloraethylenurethan benannte Substanz sich vom Anhydrochloralurethan durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure herleitet.

Ein „Dichloraethylenurethan" müßte nach verschiedener Richtung hin von Interesse sein. So durfte man z. B. hoffen, durch eine in geeigneter Weise durchgeführte Spaltung zum Dichlorketen zu gelangen.

---

1. B. Moscheles: Zur Kenntnis des Urethans. B. B. 24, 1803.
2. A. Hantzsch: Ueber die Bildung von Chloralimidokörpern. B. B. 27 (2), 1248.

$$Cl_2C:C:NCO_2C_2H_5 = NH_2CO_2C_2H_5 + Cl_2C:CO$$
$$+ O \quad H_2$$

Herr Prof. Dr. Diels veranlaßte mich daher dazu, eine genauere Untersuchung des Dichloraethylenurethans auszuführen. Allein es zeigte sich alsbald, daß die Angaben Hantzsch's über die Natur der von ihm als „Dychloraethylenurethan" bezeichneten Verbindung der Korrektur bedürfen. Denn es stellte sich heraus, daß es sich bei der Behandlung von Anhydrochloralurethan mit Natriumaethylat keineswegs um eine intramolekulare Abspaltung von Salzsäure handelt, denn das Ergebnis zahlreicher Analysen führte zu dem Resultat, daß die Bruttoformel nicht:

$$C_5H_5O_2NCl_2$$

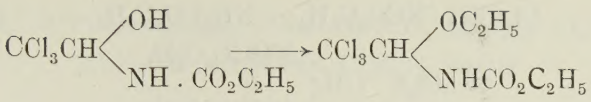
sondern:

$$C_7H_{12}O_3NCl_3 \text{ ist.}$$

Die Entstehung eines derartigen Produktes ist so aufzufassen, daß an die Doppelbindung des Anhydrochloralurethans unter der Wirkung des Aethylats die Elemente des Aethylalkohols addiert werden:

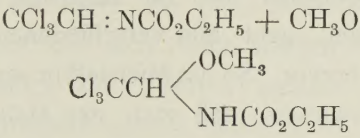
$$CCl_3CH:N.CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH =$$
$$CCl_3CH(OC_2H_5)-NHCO_2C_2H_5.$$

Man erhält also einen Aethylaether des durch Kondensation von Chloral mit Urethan entstehenden Chloralurethans:



Er verhält sich genau so, wie nach seiner Formel zu erwarten ist. Da — im Gegensatz zu der Auffassung von Hantzsch — eine gesättigte Verbindung vorliegt, so ist es verständlich, daß die Behandlung mit Brom ergebnislos verläuft.

Bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure wird das Molekül gespalten, und es gelingt fast eine quantitative Ausbeute an Chloral zu erhalten. In analoger Weise, wie der Aethylaether des Chloralurethans, kann der Methylaether dargestellt werden, indem man auf eine methylalkoholische Lösung von Chloralurethan Methylat einwirken läßt.



Die Methylverbindung ist der Aethylverbindung sehr ähnlich. Beide sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, lassen sich im luftverdünnten Raum destillieren und bilden schwerbewegliche, stark lichtbrechende Oele, die schließlich kristallinisch erstarren.

Auch in seinem Verhalten gegen Urethan zeigt sich die Neigung des Chloralurethananhydrids zu Additionsreaktionen. Natriumurethan wird ebenso wie Natriumalkoholat unter Bildung von Chloraldiurethan addiert.

$$Cl_3CCH : NCO_2C_2H_5 + NH_2CO_2C_2H_5 =$$

$$Cl_3C \cdot CH\begin{matrix} NHCO_2C_2H_5 \\ NHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Dieses ist identisch mit einem Produkte, das nach zwei anderen Methoden sich darstellen läßt, die im Prinzip von Diels und Ochs[3] bei der Darstellung von Bromaldiurethan angewandt wurden. Nach dem einen Verfahren erhält man Chloraldiurethan beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Urethan und ebenso läßt es sich aus Chloral und Urethan bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure gewinnen. Nach diesen Resultaten beim Aethyl-, Methylalkohol sowie Urethan war die Möglichkeit gegeben, auch den Malonester an die Doppelbindung des Anhydrochloralurethans anzulagern. Daß gerade Malonester sich für derartige Reaktionen vortrefflich eignet, geht aus verschiedenen, früheren Beobachtungen hervor. So hat Michael[4] in verschiedenen Arbeiten nachgewiesen, daß sich der Malonester mit Estern ungesättigter organischer Säuren in der Weise verbindet, daß Ester gesättigter Säuren höherer Reihen oder Kondensationsprodukte dieser Ester gebildet werden, z. B. beim Zimmtsäureaethylester nach der Gleichung:

---

3. O. Diels u. F. Ochs: Ueber die Bromierung des Urethans: B. B. 40 (4), 4571.

4. A. Michael: Ueber die Addition von Natriumacetessigester und Natriummalonester zu den Aethern ungesättigter Säuren. Journ. f. prakt. Chemie 35, 349. 43, 395. 45, 55.

$$C_6H_5CH : CHCO_2C_2H_5 + Na \cdot HC(CO_2C_2H_5)_2 + H_2O = C_6H_5CH \cdot CH_2COO \cdot C_2H_5 + NaOH$$
$$\quad\quad\quad

$$Cl_3C.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}CH_2COOH + 3KOH = 3KCl$$

$$+ H_2O + \underset{\underset{H_2N-CH.COOH}{|}}{CH_2}.COOH$$

Doch wurden die Versuchsbedingungen nicht näher studiert. Dagegen wurden mit anderen gechlorten Aldehyden der Fettreihe und mit einigen aromatischen Aldehyden Versuche gemacht, Kondensationsprodukte mit nur einem Molekül-Urethan darzustellen. Diese Versuche verliefen indessen resultatlos, einerseits, weil die gechlorten Aldehyde der Fettreihe zum größten Teil außerordentlich schwer zugängig sind, andererseits die aromatischen Aldehyde die schon bekannten Diurethane geben. Z. B.:

$$C_6H_5CHO + 2NH_2CO_2C_2H_5 =$$

$$H_2O + C_6H_5CH\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Immerhin besteht die Wahrscheinlichkeit, unter anderen Bedingungen, als den gewählten, Kondensationsprodukte von der gewünschten Struktur zu erhalten und sie dann als Anhydride mittelst der Malonestersynthese und nachheriger Verseifung in Aminosäuren zu verwandeln.

Die Ueberführung des Chloralurethans in sein inneres Anhydrid durch Behandlung seiner Alkalilösung mit Essigsäureanhydrid nach dem Verfahren von

Moscheles[5] ist in ihrem Verlauf noch nicht aufgeklärt worden. Das nächstliegende war die Annahme, daß unter der Wirkung des Essigsäureanhydrids eine Acetylierung stattfindet. Die so entstehende Acetylverbindung konnte bei der Einwirkung des Alkalis unter Verlust von einem Molekül Essigsäure in das Anhydrochloralurethan übergehen. Diese Vermutung ließ sich experimentell bestätigen, denn es gelingt ohne Schwierigkeit durch Behandlung von Chloralurethan mit Acetylchlorid eine wohldefinierte Acetylverbindung herzustellen, die dann tatsächlich durch vorsichtige Behandlung mit Alkali in Anhydrochloralurethan übergeht. Aber noch zu einer anderen Synthese ließ sich dieser Acetylkörper verwerten; denn während es vergeblich versucht worden war, aus Chloralurethan resp. aus seinem Anhydrid mit Blausäure ein Nitril von der Formel:

$$Cl_3C \cdot CH\begin{matrix} CN \\ NHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

darzustellen, zeigte sich, daß das Acetylchloralurethan mit Cyankalium glatt reagiert. Wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$CCl_3CH(OCOCH_3)NHCO_2C_2H_5 + 2KCN = KCl + CH_3COOK + HCN + CCl_2 : C(CN) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5.$$

Man schließt daraus, daß nicht bloß die Cyangruppe eingeführt, sondern gleichzeitig auch noch ein Molekül

5. loc. cit.

Salzsäure abgespalten wird, wie dies bei Chloralabkömmlingen wiederholt beobachtet worden ist.[6]

Es war von Interesse, den Reaktionsverlauf bei der Verseifung dieses Nitrils zu studieren. Dieser wurde ähnlich wie bei dem früher beschriebenen Malonesteradditionsprodukt wiederum mit starker Bromwasserstoffsäure durchgeführt, und es zeigte sich, daß sie sogar besonders leicht und glatt verläuft. Allerdings ließ sich die Natur des Reaktionshauptproduktes bisher nicht mit völliger Sicherheit ergründen, doch darf wohl folgender Reaktionsverlauf als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden:

$$CCl_2 : C(CN)NHCO_2C_2H_5 + 2H_2O + 2HBr =$$
$$CO_2 + C_2H_5Br + NH_4Br CCl_2 : C(NH_2) . COOH.$$

Das Reaktionsprodukt, welches also offenbar eine gechlorte ungesättigte Aminosäure vorstellt, scheint außerordentlich umwandlungsfähig zu sein. Mit Wasser oder Alkohol bildet es schön kristallisierte Additionsprodukte, deren Analyse wegen der schwankenden Zusammensetzung zu nicht ganz einwandsfreien Resultaten führte. Besonders eigentümlich ist das Verhalten des Reaktionsproduktes gegen Alkali. Es wird dadurch bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen mit tief violettblauer Farbe gelöst. Diese schlägt sehr schnell in kirschrot und schließlich helleosinrot über, während gleichzeitig eine kristallinische Substanz abgeschieden

6. O. Wallach: Ueber die Wirkungsweise der Blausäure. B. B. 10, 2124.

wird. Die Aufklärung dieser Reaktion ist bisher wegen Mangel an Substanz nicht möglich gewesen, doch ist zu erwarten, daß ein weiteres eingehendes Studium zu neuen interessanten Resultaten führen wird.

II.

Praktischer Teil.

Chloralurethan.

60,3 g Urethan werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 g Chloral versetzt und etwa 50 ccm rauchende Salzsäure hinzugefügt. Unter starker Erwärmung entsteht zunächst eine klare Lösung. Alsbald indessen beginnt die Flüssigkeit sich durch Abscheidung von Kristallen zu trüben und nach 4—5 Stunden ist der Gefäßinhalt zu einem festen Kristallkuchen erstarrt. Dieser wird in einer Reibschale gut zerrieben, auf der Nutsche abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Chloralurethan ist annähernd quantitativ.

Anhydrochloralurethan.

20 g trockenes und fein zerriebenes Chloralurethan werden bei 0^0 mit 167,5 ccm Normalnatronlauge durchgeschüttelt und allmählich 8,7 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Unter lebhafter Reaktion verwandelt sich das Chloralurethan in eine reichliche Menge weißer, voluminöser Flocken Man läßt die Reaktionsmasse noch einige Zeit in Eiswasser stehen, schüttelt öfters um und saugt, nachdem die alkalische Reaktion ver-

schwunden ist, ab. Zur Reinigung wird das Anhydrochloralurethan am besten aus siedendem Alkohol oder Aceton umkristallisiert.

Aethyläther des Chloralurethans.

$$Cl_3C . CH(OC_2H_5) - NHCO_2C_2H_5$$

15 g Chloralurethananhydrid werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in 30 ccm Alkohol vermischt und die Reaktionsflüssigkeit wenige Minuten auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Wird zu stark und zu lange erwärmt, so bildet sich reichlich Chloroform. Verdünnt man nunmehr mit viel Wasser (3—4 l), so fällt ein Oel aus, das nach längerem Stehen im Eisschrank zu schön ausgebildeten Kristallplättchen erstarrt. Durch Hinzufügen von Kochsalz läßt sich die Ausbeute befördern. Die Kristalle werden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3 g. Die Verbindung läßt sich bequem durch Destillation im luftverdünnten Raum destillieren und geht dann unter 13 mm Druck bei 134° als farbloses, lichtbrechendes, das Glas schwierig benetzendes Oel über, das stark nach Nelken riecht und schwer beweglich ist. Beim Abkühlen erstarrt es sofort zu schönen, aus der Flüssigkeit hervorwachsenden Kristallrosetten.

0,1508 g Subst.: 0,1742 g CO_2; 0,0621 g H_2O.

0,1152 g Subst.: 5,2 ccm N (18°, 775 mm).

0,2800 g Subst.: 0,4562 g Ag Cl.

Für $C_7H_{12}O_3NCl_3$:

Ber.: C 31,76; H 4,53; N 5,29; Cl 40,26.

Gef.: C 31,50; H 4,66; N 5,28; Cl 40,29.

Im Kapillarrohr schmilzt die Substanz bei 37°.

Die Molekulargewichtsbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

0,6921 g Subst.: 28,75 g Benzol: 0,45° Depression.

0,4310 g Subst.: 15,95 g Benzol: 0,507° Depression.

0,4614 g Subst.: 18,85 g Eißessig: 0,346° Depress.

0,6960 g Subst.: 23,22 g Eißessig: 0,38° Depress.

Für $C_7H_{12}O_3NCl_3$:

Ber.: M 264,5.

Gef.: M 262,1, 261,7, 276,2, 274.

Die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, dagegen mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht wird sie von Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Aceton und Chloroform aufgenommen

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

5 g Substanz werden in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in einem Destillierkölbchen erhitzt. Hierbei wird Chloral abgespalten, das man unter Kühlung auffängt. Die Ausbeute beträgt 3 g, ist also so gut wie quantitativ. Im Rückstand läßt sich das gebildete Ammoniak beim Uebersättigen mit Alkali nachweisen.

Methyläther des Chloralurethans:

$$Cl_3C . CH(OCH_3) . NH . CO_2C_2H_5$$

10 g Chloralurethananhydrid werden in etwa 500 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol vermischt. Man erwärmt alsdann vorsichtig einige Minuten auf 50°, kühlt ab und verdünnt mit 2—3 l Wasser. Es scheidet sich ein Oel ab, welches alsbald zu gut ausgebildeten, sternförmig gruppierten Kristallplättchen erstarrt. Die Kristalle werden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt und gut getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz im luftverdünnten Raume destilliert, wobei sie unter 22 mm Druck bei etwa 137° als stark lichtbrechendes, schwer bewegliches Oel übergeht, das alsbald zu schönen Kristallrosetten erstarrt. Die Ausbeute beträgt 4—5 g.

Für $C_6H_{10}O_3NCl_3$

Ber.: C 28,74, H 3,99, N 5,58, Cl 42,52.

Gef.: C 28,56, H 3,56, N 5,43, Cl 42,33.

0,2103 g Subst.: 0,2225 g CO_2, 0,0670 g H_2O.

0,2286 g Subst.: 10,8 ccm N (15°, 750 mm).

0,1916 g Subst.: 0,3284 g Ag . Cl.

Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 64°.

Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind sehr ähnlich denen der beschriebenen Aethylverbindung.

Chloraldiurethan:

$Cl_3C . CH . (NH . CO_2C_2H_5)_2$.

10 g Urethan werden in 120 ccm absolutem Aether gelöst und mit 2,6 g Natriumdraht 4—5 Stunden am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten, bis die gesamte Menge des Metalls in weißes Natriumurethan verwandelt ist. Diese Suspension gießt man in einen 3—4 l Kolben und fügt eine Auflösung von 24 g Chloralurethananhydrid in Aether hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Wird alsdann der Aether bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet, so scheiden sich reichliche Kristalle ab, die auf der Nutsche abgesaugt werden. Der Niederschlag wird mit Eiswasser verrieben, mit wenig kalter verdünnter Salzsäure neutralisiert und abermals abgesaugt. Man gewinnt so eine Substanz, die sich leicht aus wenig siedendem Aceton umkristallisieren läßt und dann schön ausgebildete, nadelförmige Kristalle bildet. Die Ausbeute beträgt 12—14 g.

0,1519 g Subst.: 0,1828 g CO_2, 0,0600 g H_2O.
0,0910 g Subst.: 7,4 ccm N (22°, 765 mm).
0,1326 g Subst.: 0,1861 g AgCl.

Für $C_8H_{13}O_4N_2Cl_3$:
Ber.: C 31,21 g, H 4,22, N 9,1, Cl 34,66.
Gef.: C 31,33 g, H 4,21, N 9,2, Cl 34,78.

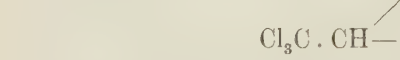
Der Schmelzpunkt des Chloraldiurethans liegt bei 172°.

Weitere Darstellungsmethoden für Chloraldiurethan.

1. 10 g Urethan werden in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbade geschmolzen und ein kleines Stückchen Jod hinzugefügt. Hierauf leitet man möglichst bei Sonnenlicht mehrere Stunden Chlor in die Schmelze ein. Es entweicht Salzsäure und alsbald scheiden sich Kristalle aus, die schließlich den Gefäßinhalt zum Erstarren bringen. Man saugt den Kristallbrei auf der Nutsche ab, wäscht gründlich mit kaltem Wasser aus, trocknet und kristallisiert das Produkt aus siedendem Aceton um. Ausbeute 6—8 g.

2. 6 g Urethan werden in 5 g Chloral gelöst und 3—4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemischt erwärmt sich stark und erstarrt schließlich fast vollständig zu einem Kristallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Reinigung aus siedendem Aceton umkristallisiert wlrd.

Anlagerung von Malonester an Chloralurethananhydrid. Entstehung der Verbindung:



10 g gut getrocknetes und fein zerriebenes Anhydrochloralurethan werden mit 7,3 g frisch destilliertem Malonester vermischt und etwa 30 ccm absoluter Aether

hinzugefügt. Zu dieser Suspension läßt man bei 0° eine ätherische Lösung von Kaliumäthylat (aus 1,7 g Kalium, 4,2 g absolutem Alkohol und 20 ccm Aether) langsam zufließen. Nachdem das Reaktionsgemisch zunächst durch Bildung von Kaliummalonester erstarrt ist, wird es bei weiterem Schütteln in Eiswasser wieder dünnflüssig und nimmt eine schwachgelbe Farbe an. Man dampft nunmehr bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum den Aether ab und erhält dann ein schwach gefärbtes zähflüssiges Oel, das unter Vermeidung jeder Erwärmung im Scheidetrichter mit etwa 12 ccm verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Zur Lösung des abgeschiedenen Kaliumsulfats fügt man Eiswasser hinzu und trennt das zu Boden sinkende Oel von der wässrigen Schicht. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum geht zuerst wenig Malonester über, dann unter 12 mm Druck ein bei 198—199° konstant siedendes Oel, welches schwach gelb gefärbt ist und einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt. Die Ausbeute beträgt etwa 35 % der Theorie.

0,1618 g Subst.: 0,2236 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

0,1548 g Subst.: 5 ccm N (17°, 740 mm).

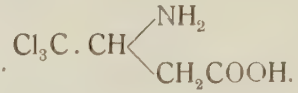
0,1112 g Subst.: 0,1296 g AgCl.

Für $C_{12}H_{18}O_6NCl_3$:

Ber.: C 38,04, H 4,75, N 3,69, Cl 28,13.

Gef.: C 37,79, H 4,38, N 3,54, Cl 28,16.

Verseifung des Malonesteradditionsproduktes. Bildung der Aminosäure:



10 g der eben beschriebenen Substanz werden mit 12 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) 30 Stunden auf etwa 95—100° erwärmt. Nach dieser Zeit wird das Bombenrohr gut abgekühlt und vorsichtig geöffnet. Der Inhalt des Rohres besteht aus einer reichlichen Quantität kompakter Kristalle und einer stark braun gefärbten, dicken Flüssigkeit. Die Kristalle werden auf Glaswolle abgesaugt und dann auf Ton abgepreßt. Im Filtrat läßt sich das bei der Reaktion in reichlicher Menge gebildete Bromäthyl beim Verdünnen mit Wasser durch den Geruch nachweisen. Die Ausbeute an der kristallisierten Substanz beträgt 4,5 g. 3 g dieser Verbindung — welche das bromwasserstoffsaure Salz der Aminosäure darstellt — werden mit 4 ccm 33%iger Kalilauge kurze Zeit auf 60—70° erwärmt. Man läßt dann abkühlen und säuert in der Kälte tropfenweise mit 50%iger Essigsäure an. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung unter Abscheidung einer weißen, schön kristallisierten Substanz, die zur Reinigung am besten aus Acetessigester umkristallisiert wird.

0,1380 g Subst.: 0,1194 g CO_2, 0,0400 g H_2O.
0,1068 g Subst.: 6,2 ccm N (18°, 752 mm).
0,0830 g Subst.: 0,1720 g AgCl.

Für $C_4H_6O_2NCl_3$:

Ber.: C 23,24, H 2,90, N 6,77, Cl 51,56.

Gef.: C 23,60, H 3,24, N 6,61, Cl 51.24.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt die Substanz unter starker Bräunung und Gasentwicklung bei 189°.

Sie ist in Wasser schwer löslich, wird dagegen außerordentlich leicht von Alkohol, Aether, und Methylalkohol aufgenommen. Aus dem oben erwähnten bromwasserstoffsauren Salz läßt sich die freie Säure auch so gewinnen, daß man ersteres in wenig heißem Wasser löst und mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt.

Acethylverbindung des Chloralurethans:

$$Cl_3C \cdot CH\begin{cases} O \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH \cdot CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

50 g Chloralurethan werden mit 50 g Acethylchlorid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsbald setzt eine sehr stürmische Reaktion ein, und unter starker Salzsäureentwicklung entsteht eine klare Lösung. Man erwärmt alsdann unter häufigem Umschütteln noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade, dampft hierauf das überschüssige Acethylchlorid ab und destilliert den Rückstand — ein farbloses, zähflüssiges Oel — unter vermindertem Druck.

Zuerst geht eine geringe Menge Acethylchlorid über, dann steigt das Thermometer rasch und bei

15 mm Druck geht ein bei 165° siedendes, schwer bewegliches, stark lichtbrechendes Oel über, das nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung kann man die Substanz in wenig absolutem Aether lösen und durch Zusatz von Petroläther wieder zur Abscheidung bringen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie.

0,2105 g Subst.: 0,2330 g, CO_2 0,0687 g H_2O.

0,0760 g Subst.: 3,3 ccm N (18°, 760 mm).

0,1474 g Subst.: 0,2296 g AgCl.

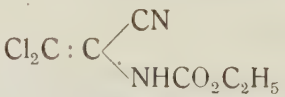
Für $C_7H_{10}O_4NCl_3$:

Ber.: C 30,16, H 3,5, N 5,02, Cl 38,26.

Gef.: C 30,19, H 3,65, N 5,01, Cl 38,51.

Der Schmelzpunkt des Acethylkörpers liegt bei 47 bis 49°. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit verseifenden Agentien wird nicht Chloralurethan zurückgebildet, sondern es entsteht Anhydrochloralurethan: Werden 10 g Acethylverbindung mit 37,5 ccm kalter Normalnatronlauge verrieben, so erhält man 7,5 g des erwähnten Anhydrokörpers, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton bei 163° schmilzt.

Verhalten des Acethylchloralurethans gegen Cyankalium. Entstehung des Nitrils:



30 g Acethylchloralurethan werden mit 30 ccm

kalter gesättigter, wässriger Cyankaliumlösung unter Hinzufügung von etwa 2 Dtzd. dicker Glasperlen 3 bis 4 Stunden bei 0° geschüttelt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht und färbt sich gelb bis dunkelbraun. Gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung einer reichlichen Menge von Kristallen. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser, äthert mit etwa einem halben Liter Aether aus und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Tierkohle durch, bis sie nahezu farblos geworden ist. Dampft man nunmehr den Aether auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ein, so erhält man eine Kristallmasse, die zunächst scharf abgepreßt wird. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in warmem Alkohol, schüttelt mit Tierkohle, filtriert und fügt zu dem heißen Filtrate vorsichtig warmes Wasser bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages hinzu. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann schöne, weiße, verfilzte Nadeln aus. Eventuell muß das Umkristallisieren nach der eben beschriebenen Methode noch 1—2 mal wiederholt werden. Die Ausbeute leidet beträchtlich durch die umständliche Reinigung. Aus 25 g Acethylverbindung erhält man 17 g Rohprodukt und nach wiederholtem Umkristallisieren 10 g reine Substanz.

0,1466 g Subst.: 0,1865 g CO_2, 0,0389 g H_2O.

0,1221 g Subst.: 0,1612 g AgCl.

0,1670 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 756 mm).

Für $C_6H_6O_2N_2Cl_2$:

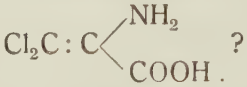
Ber.: C 34,45, H 2,89, N 13,35, Cl 33,49.

Gef.: C 34,69, H 3,04, N 13,29, Cl 33,08.

Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt das Nitril bei 113 bis 114°.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich.

Verseifung des Nitrils, Entstehung der Aminosäure:



5 g des Nitrils werden mit 15 ccm eisgekühlter, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einem Einschlußrohr, das in einer Kältemischung steht, unter häufigem Schütteln digeriert. Nach einiger Zeit geht der Hauptteil der Kristalle in Lösung, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein leicht bewegliches Oel abscheidet und sich kleine, körnige Kristalle bilden. Alsdann beobachtet man eine deutliche Gasentwicklung und das Oel verwandelt sich in eine durch Gasentwicklung zerklüftete Kristallmasse. Zur Vervollständigung der Reaktion überläßt man das Rohr 17 Stunden sich selbst, wobei man für gute Eiskühlung Sorge zu tragen hat. Nach dieser Zeit beobachtet man im Rohr eine Oelschicht, die oben auf der Flüssigkeit schwimmt, und am Boden des Rohres eine große Menge derber Kristalle. Beim Oeffnen des Rohres entweicht eine reichliche Menge von Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird alsdann auf Glaswolle abgesaugt — das Gewicht

der Kristalle, die aus reinem Bromammonium bestehen, beträgt 4,2 g — und im Filtrat werden die zwei Schichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Die obere Schicht wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann destilliert: Der Siedepunkt, 38°, zeigt das Vorhandensein von Bromäthyl an. Die untere Schicht wird an der Oelpumpe bei 0,4 mm Druck eingedampft, wobei man mit der Temperatur nicht über etwa 40° gehen darf. Der Destillationsrückstand besteht aus einem gelb bis gelbbraun gefärbten Oel, in das eine geringe Menge von Ammoniumbromid eingebettet ist. Man äthert aus und schüttelt den Aether mit wenig Natriumbicarbonat durch, um Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen. Hierauf wird filtriert und der Aether verdampft. Der Rückstand stellt ein fast geruchloses, sehr zähflüssiges Oel vor, welches beim längeren Stehen und häufigem Reiben zu kleinen sechsseitigen Täfelchen erstarrt. Hierbei spielt offenbar die Luftfeuchtigkeit eine Rolle, denn wenn man das Oel mit wenigen Tropfen Wasser vermischt, und dann sich selbst überläßt, so erstarrt das Ganze etwa im Laufe eines Tages zu einem dicken Krsitallbrei, der zweckmäßig auf Ton getrocknet wird. Zur Reinigung werden die Kristalle — wenn auch unter erheblichen Verlusten — aus wenig siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält dann gut ausgebildete, übereinander geschichtete sechsseitige Täfelchen, deren Schmelzpunkt nicht sehr scharf ist: Bereits bei 80° beginnt die Substanz zu sintern und schmilzt klar bei 113°. Wird das

Oel aus Alkohol umkristallisiert, so beginnt die Masse bei 50° zu sintern und schmilzt unscharf gegen 70°. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Produkt, das sowohl Wasser wie Alkohol anzieht und damit schön kristallisierende Additionsverbindungen liefert.

Die Ausbeute ist nur gering, aus 15 g des Nitrils erhält man nur etwa 2—3 g des schön kristallisierenden bei 113° schmelzenden Produktes.

0,1672 g Subst.: 0,1368 g CO_2, 0,0293 g H_2O.
0,1678 g Subst.: 0,1340 g CO_2, 0,0346 g H_2O.
0,1143 g Subst.: 8,3 ccm N (22°, 754 mm).
0,1588 g Subst.: 11,7 ccm N (24°, 752 mm).
0,1068 g Subst.: 0,1900 g AgCl.
0,1162 g Subst.: 0,2096 g AgCl.

Für $C_3H_3O_2NCl_2 + {}^1/_2H_2O$:

Ber.: C 21,82, H 2,42, N 8,48, Cl 43,03.
Gef.: C 22,31, H 1,96, N 8,10, Cl 44,60.
„ C 21,78, H 2,30, N 8,09, Cl 43,99.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten sowohl des ursprünglichen Oeles, wie des Wassers — respektive Alkoholadditionsproduktes — gegen Alkali. Es entsteht zunächst bereits in der Kälte, schneller bei ganz gelindem Erwärmen eine tiefviolettblaue Färbung, die ziemlich vergänglich ist und bald in kirschrot, dann purpurrot und schließlich in helles eosinrot übergeht. Gleichzeitig beobachtet man eine kristallinische Abscheidung, die wahrscheinlich aus Halogenalkali besteht.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Januar 1908 begonnen und im Juli 1909 zu Ende geführt.

Herrn Prof. Dr. Otto Diels, der mir die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und mich im Verlauf derselben in liebenswürdigster Weise unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Carl Seib, ev. Konfession, bin am 21. 3. 1884 als Sohn des Fabrikanten Carl Seib in Offenbach a. M. (Hessen) geboren. Ich besuchte daselbst das Großherzogliche Gymnasium, das ich nach bestandener Maturitätsprüfung Ostern 1904 verließ. Ich widmete mich sodann hauptsächlich dem Studium der Naturwissenschaften und besuchte die Universitäten Wien (vom S.-S. 1904 bis W.-S. 1905), Heidelberg (S.-S. 1905 bis S.-S. 1906), Berlin (S.-S. 1906 bis S.-S. 1909). In Berlin bestand ich am 7. 6. 1907 das anorganische, am 8. 1. 1908 das organische Verbandsexamen. Weihnachten 1907 begann ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. O. Diels meine Dissertation „Ueber neue Reaktionen des Chloralurethans", die im Sommersemester 1909 beendet wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Lieben, Boltzmann, Tschermak, Wiesner, Jäger, Pommeranz, Billitzer (in Wien); Curtius, Quincke, Jannasch, Stollé (in Heidelberg); Fischer, Riehl, Wichelhaus, Grunmach (in Berlin).

Ihnen allen spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.